

JP-A 9-235569

[Title of the Invention]      Process for hydrocracking heavy oils

[Object]              To propose a process for two-stage hydrocracking heavy oils, attempting the prevention of generation of coke and deterioration of catalyst at a high conversion rate, for hydrocracking heavy oils, such as vacuum distillation-residual oil and atmospheric distillation-residual oil, to produce a lighter hydrocarbon oil.

[Claim 1]              A process for hydrocracking heavy oils at two stages, comprising:

- (1)              the first step of adsorbing coke precursor and coke into a coke adsorbent to remove them, the coke precursor and the coke being obtained by carrying out a thermal decomposition of the heavy oil under the existence of 2 to 10 wt.% of the coke adsorbent to the feedstock oil and hydrogen; and
- (2)              the second step of carrying out a thermal decomposition of the substantially whole amount of the thermally decomposed oil obtained by the first step from which the coke precursor and the coke having been removed, under the presence of hydrogen, iron compounds and active carbon having properties such as the MCH conversion rate of 40-85%, specific surface area of 800-1000 m<sup>2</sup>/g, pore volume of 0.7 to 1.4 cm<sup>3</sup>/g, mesopore (20-500 angstroms) volume of not less than 70% and the average pore diameter of 30-60 angstroms.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 3 5 5 6 9

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 9 月 9 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C10G 65/10		9547-4H	C10G 65/10	
B01J 23/745		9547-4H	47/02	
C10G 47/02		9547-4H	47/26	
47/26		9547-4H	67/06	
67/06		9279-4H	25/06	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 8 - 4 2 6 5 2

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 2 月 2 9 日

(71) 出願人 5 9 0 0 0 0 4 5 5

財団法人石油産業活性化センター  
東京都港区虎ノ門四丁目 3 番 9 号

(71) 出願人 0 0 0 2 2 2 1 7 4

東洋エンジニアリング株式会社  
東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号

(71) 出願人 0 0 0 1 6 2 9 2 8

興亜石油株式会社  
東京都港区芝浦三丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 久 村 幸 正

広島県大竹市南栄 2 丁目 6 番 3 0 号

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重質油類の水素化分解方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 減圧蒸留残油、常圧蒸留残油等の、重質油類を水素化分解して軽質炭化水素油を製造するに際し、高転化率においてもコークの生成を抑制、触媒劣化の抑制が図られた重質油類の 2 段階水素化分解方法を提供する。

【解決手段】 (1) 重質油類をコーク吸着体とともに水素の存在下で加熱分解処理して得られるコーク前駆体及びコークを、原料油に対して 2 ~ 10 重量% の範囲でコーク吸着体に吸着して除去する第 1 の工程、および (2) 前記第 1 の工程で得られるコーク前駆体及びコークを除去した後の加熱分解処理油のほぼ全量を、活性炭、鉄化合物及び水素の存在下で加熱分解処理する第 2 の工程、からなる、重質油類の水素化分解方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】重質油類を 2 段階で水素化分解する方法において、(1) 重質油類をコーク吸着体とともに水素の存在下で加熱分解処理して得られるコーク前駆体及びコークを、原料油に対して 2 ～ 10 重量% の範囲でコーク吸着体に吸着して除去する第 1 の工程、および (2) 前記第 1 の工程で得られるコーク前駆体及びコークを除去した後の加熱分解処理油のほぼ全量を、MCH 転化率が 40 ～ 85 %、比表面積が 800 ～ 1000 m<sup>2</sup> / g、細孔容積が 0.7 ～ 1.4 cm<sup>3</sup> / g、20 ～ 500 オングストロームのメソポア容積が 70 % 以上、平均細孔直径が 30 ～ 60 オングストロームの性状を有する活性炭、鉄化合物及び水素の存在下で加熱分解処理する第 2 の工程、からなることを特徴とする、重質油類の水素化分解方法。

【請求項 2】第 1 の工程のコーク吸着体が、褐炭、褐炭チャー、石油コークス、石炭コークス、活性炭、カーボンブラック、黒鉛から選ばれる一種以上の炭素材と、硫化鉄、酸化鉄、天然パイライトから選ばれる一種以上の鉄化合物からなり、該炭素材と該鉄化合物が、重質油類中において単なる混合状態で存在することを特徴とする、請求項 1 の方法。

【請求項 3】第 2 の工程の鉄化合物が、硫化鉄、酸化鉄、天然パイライトから選ばれる一種以上からなり、該鉄化合物と活性炭が第 2 の工程の加熱分解処理油中において単なる混合状態で存在することを特徴とする、請求項 1 の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重質油類を 2 段階で水素化分解する方法に関し、より詳しく言うと、減圧蒸留残油、常圧蒸留残油等の、アスファルテンや残留炭素等が多い劣質な重質油類を水素化分解して軽質炭化水素油を製造するに際し、高転化率においてもコークの生成を抑制し、液収率を十分に向上させることができるとともに、触媒劣化の抑制と触媒使用量の削減とが図られた重質油類の 2 段階水素化分解方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、世界的な石油事情として製品の軽質化傾向があり、有用な軽質留分を取り去った後の、常圧蒸留残油、減圧蒸留残油、接触分解残油等の残油等あるいはオイルサンド油、石炭液化油等の重質油等については、資源の有効利用の点から、これら残油等や重質油等を水素化分解してさらに有用な中間留分に転化することの重要性が益々増加してきている。上記常圧蒸留残油、減圧蒸留残油、接触分解残油等の残油等やオイルサンド油、石炭液化油等の重質油等は、硫黄分や重金属類の不純物またレジン分やアスファルテン分更には残留炭素分等の劣質成分が多く含まれているため、これら残油等や重質油等に対して十分な活性を示し、コークの生成

が少なく、中間留分として有用な生成油の液収率が高く、また、触媒劣化の抑制と触媒使用量の削減を図ることができる水素化分解の処理方法とその触媒の開発が望まれている。

【0003】従来、重質油を水素化分解する方法のうち、2 段階で水素化分解する方法としては、例えば、特開昭 60 - 219295 号、特開昭 61 - 81485 号、特開昭 61 - 228091 号、特開平 2 - 153992 号、特開平 2 - 258893 号等が提案されている。しかし、上記特開昭 61 - 81485 号、特開昭 61 - 228091、特開平 2 - 153992 号、特開平 2 - 258893 号は、第 1 段目では、脱窒素や脱硫あるいは芳香族炭化水素の核水素化を目的とした単なる水添反応かあるいは分解を極力抑制した水素化処理を行い、その後第 2 段目において水素化分解を行おうとするものであり、このような水素化分解方法では、目的とする 2 段目の水素化分解反応において、転化率の上昇に従って多量のコークが生成し液収率の向上が望めないばかりか、生成したコークが触媒に付着して触媒の劣化が起こり触媒を頻繁に取り替えないといけないという問題がある。

【0004】また、上記特開昭 60 - 219295 号は、前記特開昭 61 - 81485 号等とは逆の方法であって、第 1 段目で水素化分解を行った後第 2 段目で水素化脱硫や水素化脱窒素を行おうとするものである。そして、第 1 段目の触媒を、1000 オングストローム以上のマクロポアを有するゼオライト等の無機酸化物を担体とすることにより、水素化分解における金属等の触媒被毒を軽減し触媒の寿命を長くしようとするものである。この方法においては、確かに、触媒担体のマクロポアにより金属等による触媒被毒の軽減効果があると思われるが、しかしながら、このような水素化分解方法では、生成するコークを抑制するという効果が極めて少ないため、転化率の上昇に従い多量に生成するコークが触媒表面に付着して触媒の劣化が起こりやすくなり、そのため触媒を頻繁に取り替える必要が生じるという問題がある。さらに、コークの生成を抑制するという効果が極めて少ないため高転化率の分解を行おうとすると、多量のコークが生成するため液収率の向上が望めないという問題がある。

【0005】またさらに、前記した何れの先行技術においても水素化分解反応で使用する触媒は、シリカ、アルミナ、ゼオライト等の無機質を担体としてこれにニッケル、モリブデン、コバルト、白金等の金属活性成分を担持した触媒を必須としている。そのため、触媒の製造工程において含浸工程や乾燥・焼成が必要となり触媒の製造工程が複雑になるばかりか触媒の製造に労力を要するという問題がある。また、触媒の使用に当たっては、水素による還元工程や硫化処理等の前処理工程が必要となり、そのため水素化分解処理の工程が複雑になるだけ

なく、労力を要するという問題もある。

【0006】また、前記残油等や重質油等を水素化分解するための触媒としては、例えば、特公平6-96710号、特開平6-165935号等が提案されている。しかし、上記何れの先行技術も特定の触媒についての改良を提案するものであり、その触媒の使用法、特に、2段階で水素化分解する方法やその作用・効果等については開示されていない。上記先行技術は、主として触媒の特定の作用・効果について開示するものであり、また、1段階で水素化分解処理することを意図するものである。

【0007】上記特公平6-96710号は、酸化鉄、高炉ダスト、原油のガス化処理からの灰、鉄を含有する天然の無機鉱物、すす、石炭又は褐炭からの活性コークス、ラテライト、及びリモナイトよりなる群から選ばれた1個以上の成分を重質油等に添加し水素化転換を行うに際し、添加する上記成分を微粒子と粗大粒子の2種の粒子サイズに厳密に分画し、さらに、微粒子と各々の使用割合を厳密に制御して作用させることにより、水素化転換反応を阻害する泡形成を減少させようとするものである。そして、この泡形成を減少する作用は粗大粒子が寄与すること、また、粗大粒子として使用する石炭、褐炭からの活性コークス等は比較的小さい活性成分か不活性成分を使用することも開示している。

【0008】しかしながら、この技術は、水素化転換に使用する添加物の粒子サイズを2種類の特定の大きさに厳格に分画し、さらに分画物の使用割合を厳格に制御することにより、水素化転換反応を阻害する泡形成を減少させようとすることを目的とするものであって、本願発明が目的とする転化率の上昇に従い多量に生成するコークを抑制することとは目的を異にするものである。本発明者らの知見によれば、添加物の粒度分画とその使用割合を制御するだけでは高転化率において生成する多量のコークを抑制することは極めて困難であると思われる。さらに、上記先行技術は、重質油等に添加する成分を2種に厳格に粒度分画すること、また、分画成分の使用割合を厳格に制御することを必須としているため、添加物の調整と使用において工程が複雑になるばかりか労力がかかるという問題がある。

【0009】また、上記特開平6-165935号は本発明者らの一部が提案したものであるが、褐炭から導かれる活性炭を担体として、周期率表VIII族から選ばれるニッケル、鉄等の金属活性成分を担持した触媒を重質油類の水素化分解用触媒として使用することにより、水素消費量が少なくて水素化分解できるという技術を提案している。この触媒は、アスファルテンやブレアスファルテンのコーク前駆体から脱水素した水素が活性炭担体上を移動し、水素化能を有する金属上で炭化水素を水素化するという逆スピンオーバー効果を有することから、水素化分解における水素消費量が少ないというものであ

る。

【0010】この技術は、水素消費量が少ないという効果を奏するという点で優れた技術であるといえる。しかしながら、この触媒は、活性炭を担体として金属活性成分を担持するという点を必須としているため、触媒の製造工程において、担体への金属の含浸・乾燥等の担持工程が必要となり触媒の製造工程が複雑になるばかりか触媒の製造に労力を要するという問題が残されている。また、触媒の使用にあたっては、水素による還元工程や硫化処理等の前処理工程が必要となり水素化分解処理工程が複雑になるばかりか労力を要するという問題が残されている。さらに、触媒使用量の削減や、高転化率におけるコーク生成の抑制が十分図られていないことから、水素化分解技術としては必ずしも十分満足するまでに至っていないと思われる。また、この技術は、1段階で水素化分解処理することを意図するものである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、重質油類の水素化分解において、高転化率においてもコークの生成を抑制し液収率を十分向上させること、触媒の劣化を抑制し触媒の使用量を削減すること、触媒の製造における複雑な工程を削減し労力を削減すること、触媒の使用における前処理工程などの複雑な工程を削減すること、等を図ることにより前記の問題点を解決し、プロセスが簡略且つ経済的で実用的なプロセスとして好適に利用できる重質油類の水素化分解方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、触媒の製造工程である担持工程を行うことなくコークの生成を抑制する触媒を開発し、さらに、水素化分解における触媒へのコーク堆積を抑制することができれば前記目的を達成できると考え、どのような成分が触媒として適切か、また、どのようなプロセスが適切かについて、コスト等の実用性をも念頭において鋭意研究を重ねた。

【0013】その結果、触媒としては、各種金属活性成分のうちの鉄化合物と比表面積や平均細孔直径等の物性が特定の範囲にある活性炭との2種を併用し、且つ各々を重質油類に対して単に混合して使用することが、コークの生成を抑制し優れた水素化分解能を奏することを見いだした。また、さらに研究を進めた結果、水素化分解の第1段階で特定の範囲量のコークをコーク吸着体に吸着除去し、その後上記2種の触媒により第2段階の水素化分解を行えば触媒劣化の抑制に効果を奏することを見出し、前記目的を満足する優れた水素化分解方法を開発することに成功した。

【0014】本発明者らは、上記の知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち、本発明は、重質油類を2段階で

水素化分解する方法において、(1)重質油類をコークス吸着体とともに水素の存在下で加熱分解処理して得られるコーク前駆体及びコークを、原料油に対して2~10重量%の範囲でコーク吸着体に吸着して除去する第1の工程、および(2)第1の工程で得られるコーク前駆体及びコークを除去した後の加熱分解処理油のほぼ全量を、MCH転化率が40~85%、比表面積が800~1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が0.7~1.4 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、20~500オングストロームのメソポア容積が70%以上、平均細孔直径が30~60オングストロームの性状を有する活性炭、鉄化合物及び水素の存在下で加熱分解処理する第2の工程、からなることを特徴とする重質油類の水素化分解方法を提供するものである。

【0016】以下本発明について詳細に説明する。本発明で用いる重質油類としては、石油系の常圧蒸留残油、減圧蒸留残油、接触分解残油、減圧重質残油、また、石炭液化油、オイルサンド油、オイルシェール油、ビスブレーキング油等が挙げられ、アスファルテンや残留炭素を含有する劣質な重質油類である。本発明においては、このような重質油を原料油として用い、これを水素化分解して軽質炭化水素油を製造するために、以下に示すような2段階の水素化分解処理を行うものである。

#### 【0017】(1)第1の工程

第1の工程は、原料重質油をコーク吸着体とともに加熱分解処理して生成するコークや原料油に含有するコーク前駆体をコーク吸着体に吸着して除去することを行うが、ここで用いるコーク吸着体は、褐炭、褐炭チャー、石油コークス、石炭コークス、活性炭、カーボンブラック、黒鉛から選ばれる一種以上の炭素材と、硫化鉄、酸化鉄、天然パイライトから選ばれる一種以上の鉄化合物から構成される。この炭素材と鉄化合物とで構成されるコーク吸着体は、例えば、褐炭と硫化鉄、石油コークスと酸化鉄、褐炭チャーとパイライト等を構成して使用することができる。そして、このコーク吸着体の使用法は、バインダーを用いて造粒したり成形したりすることなく、原料油に対して上記炭素材と鉄化合物を単に混合し、原料油との混合状態で使用するだけでよい。ここで、「単なる混合状態」とは、触媒成分が非担持状態で存在することを意味し、具体的には、上記炭素材と鉄化合物との間に物理的ないし化学的結合が実質的に存在せず双方が原料油中において分散状態で存在することを意味する。ここで、コーク吸着体のうち、炭素材はコーク前駆体やコークを吸着する機能を主としているが、鉄化合物はコーク前駆体やコークを吸着する機能だけでなく分解を促進する機能をも兼ね備えるものである。また、このコーク吸着体の使用量は、原料油に対して、鉄化合物が炭として1~5重量%、炭素材が2~15重量%の範囲内で使用することが好ましい。従って、コーク吸着体の使用量は3~20重量%の範囲が好ましい。この理由は、鉄化合物及び炭素材が、上記の範囲より多い

場合でも効果がこれ以上向上しないので経済的の面からこれ以上多くする必要がなく、また、上記の範囲より少ない場合は、目的とする水素化分解の促進とコークを吸着する機能が十分に発揮できないからである。また、使用するコーク吸着体の粒度は、特段に制御する必要はなく、鉄化合物はおよそ37~149 $\mu\text{m}$ の範囲内、炭素材はおよそ37~840 $\mu\text{m}$ の範囲内のものであれば十分である。

【0018】第1工程の反応温度は、通常、360~450℃、好ましくは、400~440℃の範囲に選定するのが好適である。反応圧力は、20~150 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、好ましくは、50~120 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の範囲に選定するのが好適である。この場合、反応圧力は、水素ガス圧力下で行う必要がある。

【0019】反応形式としては、とくに制限はなく、例えば、固定床、移動床、懸濁床(スラリー床)、沸騰床など、いずれも適用可能であるが、運転性、熱効率等の点から沸騰床が好適に採用される。

【0020】また、第1の工程では、上記のような条件下にて原料油を加熱分解処理して生成されるコーク前駆体及びコーク(以下、単にコークと称する。)をコーク吸着体に吸着して除去する。コークをコーク吸着体に吸着して除去する割合は、原料油の種類により異なるが、原料油に対して2~10重量%の範囲、好ましくは、3~6重量%の範囲である。その理由は、コークの除去割合が2重量%より少ない場合は、次に説明する第2の工程において、コークの生成が多くなりコークが触媒に付着して触媒の劣化を招くので好ましくない。また、コークの除去割合を10重量%より多くすると、第2の工程におけるコークの生成が極微量となりコークの付着による触媒の劣化が殆ど起らないものとなるが、その反面、目的とする液収率が低下することとなるので、上記の範囲内でコークを除去することが肝要である。ここで除去したコークは上記した第1の工程のコーク吸着体として再利用することができる。このようにして、第1の工程で得られるコークを除去した後の加熱分解処理油のほぼ全量を次の工程である第2の工程において水素化分解処理を行う。

#### 【0021】(2)第2の工程

第2の工程では、上述したような第1の工程で得られるコークを除去した後の加熱分解処理油を、鉄化合物、活性炭及び水素の存在下で加熱分解処理を行い、有用な軽質炭化水素油を製造することを行う。ここで用いる鉄化合物と活性炭は、水素化分解を促進する機能とコークの生成を抑制する機能とを兼ね備えた水素化分解触媒として優れた機能を有するものであるが、鉄化合物と活性炭との2種を併用することが必要である。この理由は、鉄化合物、活性炭の何れが欠けても、上記の機能が発現されなく、本発明が目的とする高転化率におけるコーク生成の抑制効果が得られ難いからである。また、鉄化合物

物と活性炭は、バインダーを用いて造粒したり、担持することなく第1の工程から得られる加熱分解処理油に対して単に混合し、該加熱分解処理油と混合状態で使用するものである。ここで、「単なる混合状態」とは、触媒成分が非担持状態で存在することを意味し、具体的には、上記活性炭と鉄化合物との間に物理的ないし化学的結合が実質的に存在せず、双方が加熱分解処理油中において分散状態で存在することを意味する。もし仮に、活性炭に鉄化合物を担持して使用した場合には、本発明の比較例で示すように、本発明が目的とする高転化率におけるコーク生成の抑制効果が得られないことになる。

【0022】上記鉄化合物としては、硫化鉄、酸化鉄、天然パイライトから選定されるが、特に、硫化鉄が好適に用いられる。また、活性炭としては、MCH転化率が40～85%、比表面積が800～1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が0.7～1.4 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、20～500オングストロームのメソポア容積が70%以上、平均細孔直径が30～60オングストロームの性状を有するものを用いる必要がある。その理由は、活性炭の性状が上記の範囲から外れた場合は、本発明が目的とする高転化率におけるコーク生成の抑制効果が得られないことからである。上記のような性状を有する活性炭は、例えば、褐炭チャーを原料として水蒸気賦活することにより製造することができる。そして、得られる活性炭の性状は、次のようにして求めたものである。触媒工学講座4（地人書館：昭和53年発行）に記載された触媒基礎測定法であるベット吸着法によって、比表面積、細孔容積、平均細孔直径を測定した。なお、平均細孔直径とは、細孔容積Vと比表面積Sの関係として、 $4V/S$ で算出したものである。また、国際純正・応用化学連合（IUPAC）で規定される20～500オングストロームのメソポアの占める容積率（%）を測定した。MCH転化率は、反応温度500℃において活性炭によるメチル・シクロヘキサン（MCH）の脱水素反応を行い、メチル・シクロヘキサン（MCH）が脱水素されトルエンになる割合を求めたものである。また、ここで使用する鉄化合物と活性炭は、特段に粒度制御する必要はなく、鉄化合物はおおよそ37～149 $\mu\text{m}$ の範囲、活性炭はおおよそ37～840 $\mu\text{m}$ の範囲のものであれば十分である。また、ここで使用する鉄化合物と活性炭の使用量は、第1の工程から得られる加熱分解処理油に対して、鉄化合物は鉄として0.25～5重量%の範囲、活性炭は1～10重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは、鉄化合物は鉄として1～3重量%の範囲、活性炭は2～5重量%の範囲である。

【0023】第2工程の反応温度は、通常、400～480℃、好ましくは、410～450℃の範囲に選定するのが好適である。反応圧力は、50～180 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、好ましくは、70～150 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の範囲に選定するのが好適である。この場合、反応圧力は、

水素ガス圧力下で行う必要がある。

【0024】反応形式としては、とくに制限はなく、例えば、固定床、移動床、懸濁床（スラリー床）、沸騰床など、いずれも適用可能であるが、運転性、熱効率等の点から懸濁床（スラリー床）が好適に採用される。

【0025】また、この第2の工程で使用する触媒は劣化しにくいので長時間使用することができるとともに、水素化反応においては新触媒をメイキャップする程度で十分本発明の目的を達成することができる。また、寿命が来て抜き出した廃触媒は、第1の工程のコーク吸着材として好適に再利用することもできる。

【0026】以上のようにして、アスファルテンや残留炭素が多い劣質な上記各種の重質油の水素化分解処理を好適に行うことができ、有用な中間留分に富んだ軽質化炭化水素を効率よく製造することができる。製造された軽質化炭化水素油は、蒸留等の常法に従って所望の各種の留分に分離して目的に利用される。分離された各種の留分はナフサから軽油程度の留分として、あるいは、例えばFCCプロセス等のプロセス用の原料油として、さらに好適な燃料油として有効に利用することができる。また、高転化率においてもコークの生成が抑制され触媒の使用量が少なくすむので経済的である。さらに、本発明の使用する触媒は、触媒の製造における担持工程等の複雑な工程や触媒の使用における前処理工程等が不要であるので、プロセスが簡略且つ経済的であり、実用的なプロセスとして好適に利用することができる。

【0027】

【実施例】以下に、本発明の実施例及び比較例を示し、これらによって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0028】実施例1

表1に示す性状の減圧蒸留残油を原料として、原料油を100重量部、粒度が74 $\mu\text{m}$ 以下の褐炭チャーを4重量部、粒度が149 $\mu\text{m}$ 以下の硫化鉄（ $\text{FeS}_2$ ）をFeとして3重量部を1リットルのオートクレーブに張り込み、温度435℃、水素ガス加圧下95 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の圧力を維持しながら62分間第1段階の水素化分解処理を行った。その結果、コーク生成量は4.2重量%、転化率は69.5重量%であった。なお、コーク量は、分解物の全量を5ミリミクロンのフィルターでろ過し、ろ過物をトルエンで抽出洗浄した後の残査をコーク量とした。次に、第1段階の水素化分解処理を終了した直後に、圧力及び温度を維持したまま表2に示す性状の活性炭A（粒度370～840 $\mu\text{m}$ のもの）を第1段階の水素化分解処理油100重量部に対して1.5重量部をオートクレーブに導入し、第1段階目の水素化分解処理に継続して160分間第2段階の水素化分解処理を行った。その結果、転化率が81.1重量%まで上昇したが、第2段階目の水素化分解処理で生成したコーク量は僅か0.6重量%であった。この結果から、本発明の水

素化分解法は、高転化率においてもコークの生成を抑制していることが明らかである。なお、本実施例で得られた結果をまとめて表 3 に示す。

#### 【 0 0 2 9 】 実施例 2

実施例 1 で使用した活性炭 A の粒度が  $7.4 \mu\text{m}$  以下のものを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い 2 段階の水素化分解を行った。この時の圧力、温度等の水素化分解条件と結果をまとめて表 3 に示す。

#### 【 0 0 3 0 】 実施例 3

第 1 表に示す性状の減圧蒸留残油を原料として、原料油を 100 重量部、粒度が  $7.4 \mu\text{m}$  以下の石油コークスを 3 重量部、粒度が  $14.9 \mu\text{m}$  以下の硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) を Fe として 3 重量部を 1 リットルのオートクレーブに張り込み、温度  $435^\circ\text{C}$ 、水素ガス加圧下  $100 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  の圧力を維持しながら 30 分間第 1 段階の水素化分解処理を行い生成するコークの 4.7 重量%を除去した水素化分解処理油を得た。次に、上記第 1 段階で得られた水素化分解処理油を原料として、第 2 表に示す性状の活性炭 A (粒度  $7.4 \mu\text{m}$  以下のもの) と、粒度が  $14.9 \mu\text{m}$  以下の硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) をオートクレーブに導入し第 2 段階の水素化分解処理を行った。この処理を〔処理 1〕とする。次に、〔処理 1〕で使用した触媒 (活性炭、硫化鉄及び生成コークの混合物) を回収し、この回収触媒を使用して第 2 段階の水素化分解処理における触媒の劣化試験を行った。この処理を〔処理 2〕とする。次に、〔処理 2〕の使用済み触媒を用いて、さらに触媒の劣化試験を行った。この処理を〔処理 3〕とする。これらの結果をまとめて表 4 に示す。

#### 【 0 0 3 1 】 比較例 1

表 1 に示す性状の減圧蒸留残油を原料として、原料油を 100 重量部、粒度が  $14.9 \mu\text{m}$  以下の硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) を Fe として 3 重量部を 1 リットルのオートクレーブに張り込み、温度  $435^\circ\text{C}$ 、水素ガス加圧下  $100 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  の圧力を維持しながら 180 分間 1 段階の水素化分解処理を行った。その結果、コークス生成量は 6.3 重量%、転化率は 85.1 重量%であった。結果をまとめて第 3 表に示す。

#### 【 0 0 3 2 】 比較例 2

表 1 に示す性状の減圧蒸留残油を原料として、また、表 2 に示す活性炭 A ( $7.4 \mu\text{m}$  以下のもの) を用いて、1 段階の水素化分解処理を行い実施例 3 と同様の触媒の劣化試験を行った。その結果をまとめて表 5 に示す。

#### 活性炭性状

	賦活ガス	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{cc/g}$ )	100 $\mu\text{m}$ 容積 20~500 $\mu\text{m}$ の 割合 (%)	平均細孔 直径 (Å)	MCH 転化率 (%)
活性炭 A	$\text{H}_2\text{O}$	830	0.98	91	48	62
活性炭 B	$\text{CO}_2$	840	0.18	30	25	70.7

【 0 0 3 7 】

#### 【 0 0 3 3 】 比較例 3

表 1 に示す性状の減圧蒸留残油を原料として、表 2 に示す性状の活性炭 B (粒度  $370 \sim 840 \mu\text{m}$  のもの) に鉄を担持した後硫化処理を行ったものを触媒として、比較例 1 と同様の 1 段階の水素化分解処理を行った。結果をまとめて表 6 に示す。

【 0 0 3 4 】 上記実施例と比較例とを比較すると、表 3 に示すように、本発明である実施例 1、2 は、比較例 1 に比べてコークの生成量が少ないことが明らかである。従って、本発明の方法は、水素化分解におけるコークの生成を抑制する効果のあることが判る。また、表 4 に示すように、本発明の触媒の劣化試験である、実施例 3 の〔処理 2〕と〔処理 3〕のコーク生成量は、〔処理 1〕と比べ、増加することなく同程度であったが、表 5 に示す比較例 2 においては、〔処理 2〕において既に〔処理 1〕の 2 倍以上のコークが生成している。このことから、本発明の触媒が劣化しにくく寿命が長いということが判る。活性炭と鉄化合物とを併用し、且つ、重質油類に単に混合状態で使用した実施例 1、2 と活性炭に鉄化合物を担持した比較例 3 とを比較すると、表 3 及び表 6 に示すように、活性炭に鉄化合物を担持した比較例 3 の触媒は、コークス生成の抑制効果が少ないことが判る。すなわち、活性炭と鉄化合物の双方を触媒として使用しても、本発明の触媒の使用方法である、特定の性状を有する活性炭と鉄化合物とを併用し、且つ重質油類に単に混合状態で使用した方がコーク生成の抑制効果が優れていることが判る。

#### 【 0 0 3 5 】

#### 【 表 1 】

#### 原料油 (減圧蒸留残油) の性状

密度 ( $\text{kg/m}^3$ )	1033.4
S 含量 (wt. %)	4.02
残留炭素分 (wt. %)	22.4
Ni 含量 (wt. ppm)	53
V 含量 (wt. ppm)	180
Fe 含量 (wt. ppm)	19
芳香族指数 (H-NMR 測定法)	0.37
平均分子量	1000

#### 【 0 0 3 6 】

#### 【 表 2 】

【 表 3 】

11  
 水素化分解条件と結果

12

		実施例1		実施例2		比較例1
		第1段階	第2段階	第1段階	第2段階	1段処理
反応条件	褐炭チャー量 (wt%)	4		4		0
	FeS <sub>2</sub> 量 (wt%) (鉄として)	3		3		3
	活性炭量 (wt%)	0	1.5	0	5	0
	反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	95	95	100	100	100
	反応温度 (°C)	435	435	435	435	435
	反応時間 (min)	62	160	55	125	180
	転化率 (wt%)	69.5	81.7	71.5	88.2	85.1
生成物収率 (wt%)	生成コーク量 (wt%)	4.2	0.6	3.2	0.2	6.3
	ガス	—	12.9	—	13.2	15.4
	ナフサ (IBP~171°C)	—	11.7	—	13.1	16.3
	灯油 (171~232°C)	—	9.3	—	10.7	11.3
	軽質軽油 (232~343°C)	—	17.8	—	20.9	17.9
	重質軽油 (343~525°C)	—	25.2	—	27.4	18.2
	重油 (525°C~)	—	18.3	—	11.3	14.6

[ 0 0 3 8 ]

[ 表 4 ]

## 第2段階における触媒劣化試験

	実施例 3		
	処理1	処理2	処理3
FeS <sub>2</sub> 量 (wt%) (鉄として)	3.0	2.4	1.8
活性炭量 (wt%)	5.0	3.9	3.0
反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	100	100	100
反応温度 (°C)	435	435	435
反応時間 (min)	120	120	120
転化率 (wt%)	77.4	77.1	74.2
生成コーク (比率*)	1.0	0.92	0.97

\* : 処理1の生成量を 1.0 としたときの割合

[ 表 5 ]

## 1 段処理における触媒の劣化試験

	比較例 2	
	処理 1	処理 2
FeS <sub>2</sub> 量 (wt%) (鉄として)	3.0	2.0
活性炭量 (wt%)	5.0	3.3
反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	100	100
反応温度 (°C)	435	435
反応時間 (min)	180	180
転化率 (wt%)	79.3	80.0
生成コーク (比率*)	1.0	2.29

\* : 処理 1 の生成量を 1.0とした時の割合

[ 0 0 3 9 ]



【 0 0 4 0 】

【表 6】

		比較例 3
反 応 条 件	活性炭に Fe を担持した 触媒の添加量 (wt%)	5
	反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	100
	反応温度 (°C)	435
	反応時間 (min)	90
	転化率 (wt%)	84.1
生 成 物 収 率 (wt%)	生成コーク量 (wt%)	10.3
	ガス	9.4
	ナフサ (IBP~171°C)	15.2
	灯油 (171~232°C)	10.8
	軽質軽油 (232~343°C)	18.5
	重質軽油 (343~525°C)	20.2
	重油 (525°C~)	15.6

【 0 0 4 1 】

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C10G 25/06

B01J 23/74

301

M

(72) 発明者 杉 本 勝 行

山口県岩国市立石町 3 丁目 8 番 2 号

(72) 発明者 吉 川 武 宏

山口県玖珂郡和木町和木 3 丁目 2 番 3 9 号

(72) 発明者 福 山 秀 次

千葉県千葉市花見川区朝日ヶ丘町 2 6 9 0

番 1 号 コスモ新検見川 3 0 7 号

(72) 発明者 井 上 学

千葉県千葉市若葉区小倉町 1 7 6 2 番

(72) 発明者 福 中 唯 史

千葉県千葉市若葉区小倉町 1 7 6 2 番

【発明の効果】減圧蒸留残油、常圧蒸留残油等のアスファルテンや残留炭素が多い劣質な重質油類を水素化分解して軽質化炭化水素を製造するにおいて、本発明の水素化分解方法は、以下のような効果が得られる。

1. 高転化率においてもコークの生成を抑制することができるので有用な中間留分に富んだ軽質化炭化水素を液収率良く製造することができる。
2. 触媒の劣化が起こりにくいので、くり返し長時間使用することができ触媒の使用量を削減することができる。したがって、触媒の機能が十分発揮されなくなってきたときには新触媒をメイキャップする程度でよい。
3. 使用する触媒が、含浸・担持工程や乾燥工程を必要としない触媒であるため、触媒の製造における繁雑な工程が削減できる。そのため、触媒製造における労力が削減できるので経済的である。
4. 触媒の使用にあたって、水素による還元工程や硫化処理等の前処理工程が不要であるため経済的である。
5. 触媒の製造工程から水素化分解工程に至るまでの工程が簡略であるため、経済的で実用的なプロセスとして好適に利用することができ工業的価値が極めて大きい。